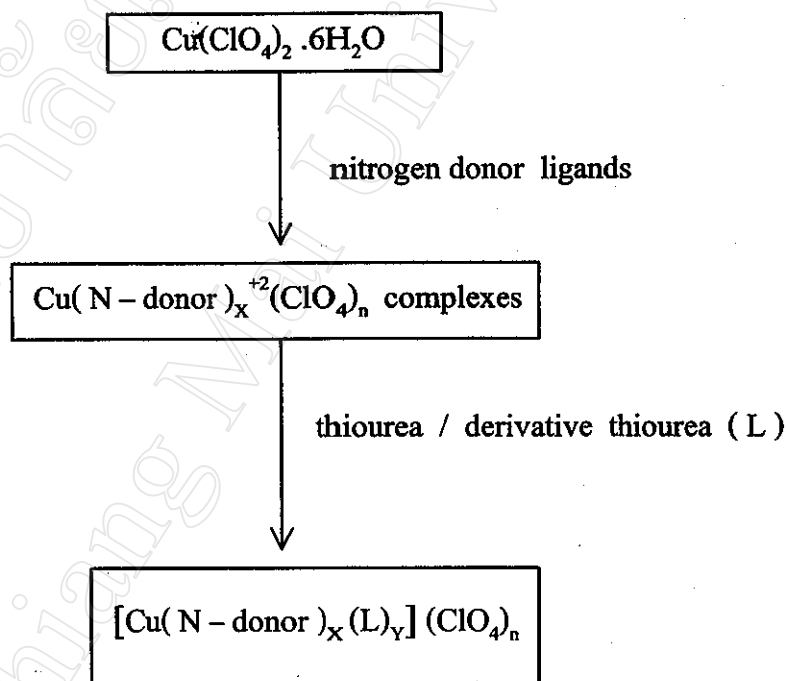


4. วิจารณ์และสรุปผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นไธโอยูเรีย และ ไนโตรเจนโคเนอร์ เป็นลิแกนด์ผสม รวมถึงศึกษาการเปลี่ยนลิแกนด์จากไธโอยูเรียเป็นอนุพันธ์ไธโอยูเรียอีกด้วย เช่น แอซีทิลไธโอยูเรีย ซิม-ไดฟีนิลไธโอยูเรีย และ เบนซิลไอโซ-ไธโอยูเรีย สำหรับลิแกนด์ไนโตรเจน โคเนอร์ที่ศึกษา คือ 2,2' - bipyridine , 1,10 - phenanthroline , 5 -NO₂-1,10 - phenanthroline , 8 - hydroxyquinoline และ 2,9- dimethyl -1,10 - phenanthroline แผนผังแสดงการสังเคราะห์ในงานวิจัยแสดงดังรูป 4.1



รูป 4.1 แผนผังแสดงการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนในงานวิจัยนี้

จากนั้นศึกษาสมบัติต่าง ๆ วิเคราะห์หาปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบ และหาลักษณะเฉพาะของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ เช่น IR , UV - vis , TGA , conductivity และ magnetic moment แล้วนำข้อมูลทั้งหมดมาพิจารณาประกอบกันเพื่อยืนยันเกี่ยวกับสูตรโมเลกุลและลักษณะของโครงสร้างที่น่าจะเป็นไปได้ของสารประกอบเชิงซ้อนแต่ละตัว

4.1 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นไฮโอยูเรียกับ bipy , phen , 5-NO₂-phen , HQ และ dmp

สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ คือ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{tu})]$ และ $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ผลการวิเคราะห์ร้อยละของธาตุในสารประกอบเชิงซ้อนโดยใช้เครื่อง CHNS/O Analyzer วิเคราะห์ธาตุที่สำคัญคือ C , H , N และ S สำหรับการหาปริมาณ Cu ใช้วิธีการไทเทรตแบบไอโอไดเมตริก (5) ส่วนปริมาณ ClO_4^- วิเคราะห์ด้วยวิธีแกรวิเมตริก (gravimetric analysis) (52) โดยการตกตะกอนเป็น tetraphenylarsonium perchlorate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{AsClO}_4$) จากตาราง 3.3 พบว่าร้อยละจากการทดลองกับการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกัน ลักษณะทางกายภาพและความสามารถในการละลายแสดงดังตาราง 3:1 และ 3.2

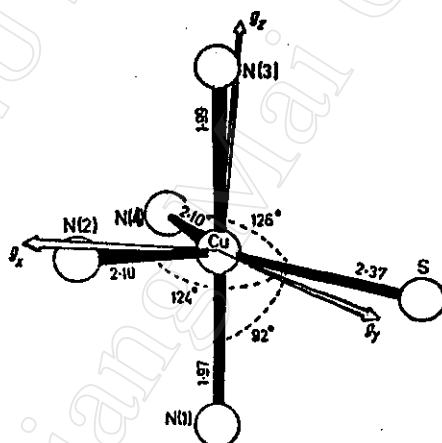
ผลการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของสารประกอบเชิงซ้อน (จากรูป 3.1 - 3.6 และตาราง 3.4) พบ absorption band ที่สำคัญ ได้แก่ $\delta(\text{NH}_2)$ ปรากฏในช่วง $1580 - 1624 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏในช่วง $1420 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ และ absorption band ของ $\nu(\text{C}-\text{S})$ ซึ่งปรากฏที่ 720 cm^{-1}

จากการรายงานของ Ferrari (58) พบว่า $\nu(\text{C}-\text{N})$ ของ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ ปรากฏที่ 1425 cm^{-1} และ $\nu(\text{C}-\text{S}) + \nu_s(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏที่ 720 cm^{-1} ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการทดลองนี้ นอกจากนี้ Yamaguchi และคณะ (13) ได้คำนวณและทดลองว่า absorption band ที่สำคัญของไฮโอยูเรียอิสระ คือ $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ และ $\nu(\text{C}-\text{S})$ ซึ่งปรากฏที่ 1600 , 1500 และ 730 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งก็สอดคล้องกัน เห็นได้ว่า band ของ $\nu(\text{C}-\text{S})$ จะ shift ไปที่ความถี่ต่ำลง แสดงว่ามีการโคออร์ดิเนตผ่านอะตอมซัลเฟอร์ของไฮโอยูเรีย อีก band หนึ่งที่ได้เห็นได้ชัด คือ band ของ $\nu(\text{ClO}_4^-)$ ของ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ ปรากฏในที่ 1120 และ 1110 cm^{-1} มีลักษณะ broad แสดงว่ามีเปอร์คลอเรตอยู่ในโมเลกุลซึ่งไม่ได้โคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์แต่จะอยู่เป็นลักษณะของ counter ion (43) ดังเช่นสูตรที่เสนอไว้

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ พบว่า band ที่ 1130 และ 1090 cm^{-1} มีลักษณะ weak ซึ่งน่าจะเป็น band ของ ClO_4^- ในลักษณะ monodentate ส่วนสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{tu})]$ น่าจะเป็น monodentate เพราะมีลักษณะ weak อยู่ 2 band

ผลการศึกษาอิเล็กทรอนิกส์เปกตรา พบว่า maximum absorption ของ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ (จากรูป 3.26 – 3.28 และตาราง 3.5) ปรากฏที่ 706, 692 และ 702 nm ตามลำดับ Hathaway (49) ได้กล่าวว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มี maximum absorption ประมาณ 700 nm จะมีรูปร่างเป็น trigonal bipyramid ซึ่งเป็นการ transition ของ ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$

Hathaway และคณะ (60) ได้เสนอว่าสารประกอบ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ ซึ่งมี maximum absorption ที่ 680 nm มีโครงสร้างเป็น pentacoordination รอบ ๆ คอปเปอร์อะตอม ซึ่งสารประกอบดังกล่าวมีสูตรโมเลกุลและ maximum absorption ใกล้เคียงกันกับสารประกอบทั้งสาม และจากการศึกษา X-ray crystallography ของ Ferrari และคณะ (58) น่าจะยืนยันได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนเหล่านี้มีโครงสร้างเป็น distorted trigonal bipyramid ตามรายงานที่เสนอ ดังรูป 4.2



รูป 4.2 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ (58)

สำหรับอิเล็กทรอนิกส์เปกตราของ $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{tu})]$ พบว่ามี maximum absorption ที่ 410 nm ซึ่ง Morpurgo และ Williams (61) ได้กล่าวว่า Copper(II) ของ 8-hydroxyquinoline sulphur donor ligands จะมี maximum absorption ในช่วง 407 – 425 nm นอกจากนี้ Bingham และคณะ (62) เสนอว่า อิเล็กทรอนิกส์เปกตรา ที่มี band ค่อนข้างเข้มใกล้ 400 nm ได้กำหนดเป็น $S \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ ligand charge transfer transition และคาดว่ามีรูปร่างเป็น trigonal bipyramid

geometry และจากสเปกตรัมที่ได้จากการทดลอง จะมองไม่เห็น d-d band transition ของสารประกอบคอปเปอร์(II) เนื่องจากถูก charge transfer transition band บดบังเอาไว้

ผลการศึกษาความเป็นแม่เหล็ก (magnetic moment ; μ_{eff}) ของสารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์มีค่าอยู่ในช่วง 1.73 – 2.00 B.M. ที่อุณหภูมิห้อง จากการเปรียบเทียบค่า magnetic moment ของ Ainscough และคณะ (63) ได้ศึกษาสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสูตร $[\text{CuL}(\text{bipy})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{CuL}(\text{phen})](\text{ClO}_4)_2$ โดยที่ L คือ nitrogen และ sulphur donor ligands พบว่ามีค่าอยู่ในช่วง 1.74 – 2.30 B.M. จากผลการทดลองนี้มีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่าเป็นคอปเปอร์ มีสมบัติเป็น paramagnetic แต่จากการทดลองค่าที่ได้ค่อนข้างมากเมื่อเทียบกับการคำนวณ เนื่องจากสาเหตุ 2 ประการ คือ อุณหภูมิขณะการวัดสูง (29°C) มีผลโดยตรงต่อค่า magnetic moment และผลของ spin-orbit coupling ของสาร

สำหรับสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีค่าเป็นลบ แสดงว่าคอปเปอร์ในสารประกอบนี้มี oxidation state เป็น +1 มีสมบัติเป็น diamagnetic

ผลการศึกษาการนำไฟฟ้า (molar conductivity ; Λ_m) ของสารประกอบเชิงซ้อนใน dimethyl sulfoxide (ตาราง 3.7) เมื่อเปรียบเทียบกับกรนำไฟฟ้าของสารละลาย KCl ซึ่งเป็นอิเล็กโทรไลต์แบบ 1 : 1 พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนทุกตัวมีค่าการนำไฟฟ้าเป็น 2 เท่าของค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย KCl แสดงว่าสารประกอบเชิงซ้อนนี้เป็นอิเล็กโทรไลต์แบบ 1 : 2 ยกเว้น $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{tu})]$ ไม่เป็นสารละลายอิเล็กโทรไลต์

Geary (64) กล่าวว่า ค่าการนำไฟฟ้าในตัวทำละลายหนึ่ง ๆ นั้นสามารถนำไปช่วยในการกำหนดสูตรโครงสร้างของสารประกอบได้ แต่ต้องคำนึงถึงธรรมชาติของสารเหล่านั้นด้วย คือ ถ้าสารประกอบเชิงซ้อนมีลักษณะเป็น dimer, trimer หรือเป็นพอลิเมอร์ หรือมีไอออนลบเป็น Cl^- , Br^- , SCN^- หรือ NO_3^- อยู่ในโมเลกุล ซึ่งโครงสร้างอาจเป็น bridge ได้ การหาสูตรโครงสร้างจึงต้องวัดการนำไฟฟ้าหลาย ๆ ความเข้มข้น แล้วสร้างกราฟระหว่างความเข้มข้นกับค่าการนำไฟฟ้าที่ได้ แล้วหาค่า slope เทียบกับ slope ของ KCl ก็จะทราบชนิดของอิเล็กโทรไลต์ของสารประกอบเชิงซ้อนได้ แต่จากการทดลองนี้จะเห็นว่าสารประกอบเชิงซ้อนมีสูตรอย่างง่ายซึ่งไม่มีแนวโน้มในการสร้างพันธะแบบ bridge

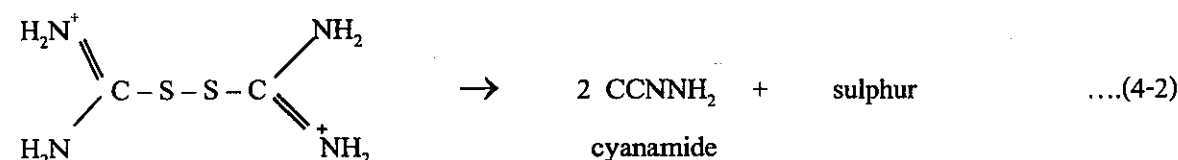
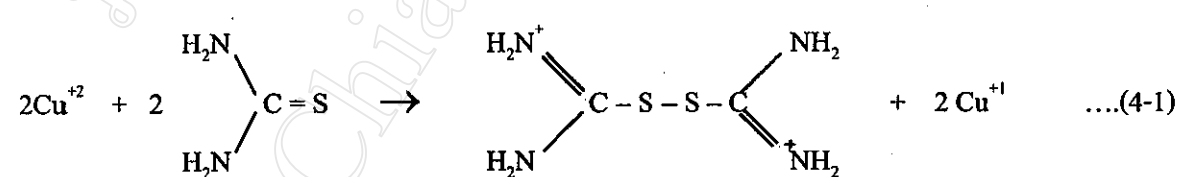
ผลการศึกษา Thermogram ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ (จากรูป 3.43 และตาราง 3.6) แสดงช่วงของการสูญเสียน้ำหนัก 2 ช่วง โดยช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ

206 – 297 °C โดยสูญเสียน้ำหนักของลิแกนด์ไธโอยูเรียไปประมาณ 21.23% (เทียบกับ % ของไธโอยูเรีย 21.69% เมื่อคำนวณตามสูตร) ช่วงที่สองที่อุณหภูมิประมาณ 338 – 359 °C เป็นช่วงของการสูญเสียน้ำหนักของลิแกนด์อื่น ๆ ในสารประกอบเชิงซ้อน คิดเป็น 75% ดังนั้นผลการศึกษา TG สามารถบอกได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนนี้มีลิแกนด์ไธโอยูเรียอยู่ 1 โมล ดังเสนอตามสูตร

ในกรณีของ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ (จากรูป 3.44 , 3.45 และตาราง 3.6) จะเห็นว่าเกิดการสลายตัวของสารทั้งหมดในขั้นตอนเดียว อาจเนื่องมาจากว่า สารประกอบเชิงซ้อนนี้มีจุดหลอมเหลวค่อนข้างสูง และอุณหภูมิการสลายตัวของลิแกนด์ไรโอยูเรียและ 5-NO₂-1,10-phenanthroline เกิดการ decompose อย่างรวดเร็วพร้อม ๆ กันกับการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน เหลือเพียงออกไซด์ของคอปเปอร์เท่านั้น

ในกรณีของ $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีการสูญเสียน้ำหนักของโมเลกุลของน้ำในช่วง $87.9 - 188.3^\circ\text{C}$ ไปประมาณ 4.36% (เทียบกับ $\%\text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ 3.87% เมื่อคำนวณตามสูตร) คิดเป็น 2 โมล และมีการสูญเสียน้ำหนักของ 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline ในช่วงอุณหภูมิ $250 - 340^\circ\text{C}$ ประมาณ 45.91% (เทียบกับ $\%\text{dmp}$ เท่ากับ 46.55% เมื่อคำนวณตามสูตร) คิดเป็น 2 โมล

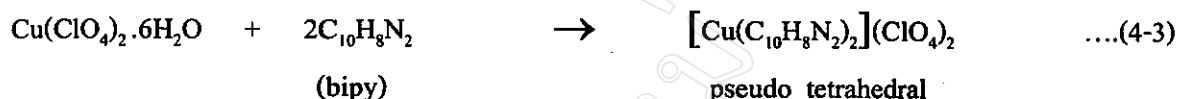
สำหรับการศึกษาปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ พบว่าลิแกนด์ไซโอโยเรียเป็นลิแกนด์ที่ถูกรอกซิไดซ์ได้ง่าย ในตัวทำละลายทั้งที่เป็นน้ำและไม่ใช่ น้ำ หรือสารละลายอะซิโตน (II) ให้เป็น คอปเปอร์(I) ได (11) ส่วนไซโอโยเรียเองจะถูกออกซิไดซ์ไปเป็น formamidine disulphide (34,35) และถ้าให้ความร้อนด้วย ก็จะสลายต่อไปได้ cyanamide และให้ตะกอนซัลเฟอร์ (36) ดังสมการ



formamidine disulphide

จากการศึกษาของ Johnson และคณะ (65) ได้รายงานถึงปฏิกิริยาการสังเคราะห์ $[Cu(bipy)_2]$

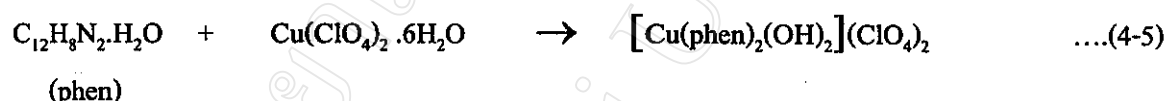
$(\text{ClO}_4)_2$ ซึ่งเป็นตัวกลาง (intermediate) ในการสังเคราะห์ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ ปฏิกริยามีดังนี้



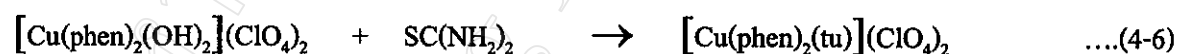
Montenoro และ Pellizzi (29) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ไธโอยูเรีย ที่มีสูตร $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ ดังปฏิกิริยา (4-4)



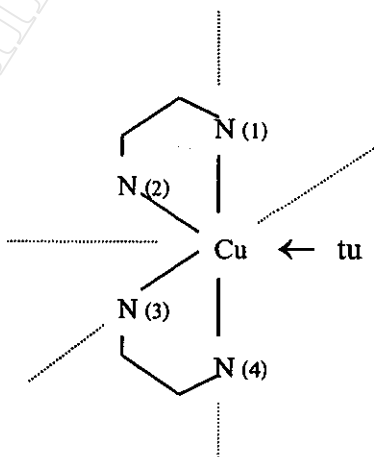
Ferrari และคณะ (58) ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อน Bis(1,10-phenanthroline) thiourea copper(II) Perchlorate จากปฏิกิริยาระหว่าง 1,10-phenanthroline ในตัวทำละลายน้ำผสมเอทานอล (1:1) กับ $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่ 60°C ได้ผลึกสีเขียวที่เสถียร ดังสมการ 4-5



จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาการแทนที่ (substitution) ด้วยลิแกนด์ไธโอยูเรียในน้ำผสมเอทานอล ที่ 65°C ได้สารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ ดังสมการ 4-6

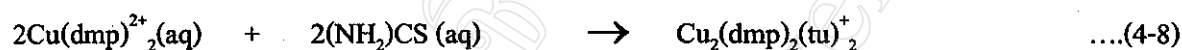


Murphy และคณะ (41) ได้ศึกษาโครงสร้างและอิเล็กทรอนิกส์ของ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ พบว่า มีโครงสร้างเป็นแบบ distorted trigonal bipyramid ตามที่มีในรายงาน ดังรูป 4.3

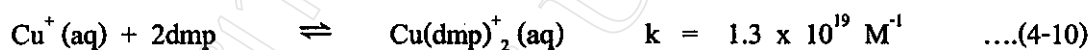
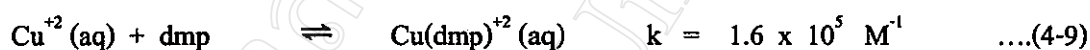


รูป 4.3 โครงสร้างโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{tu})](\text{ClO}_4)_2$ (41)

สำหรับลิแกนด์ 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline นั้นไม่สามารถ stabilize คอปเปอร์(II) ไฮดรอกไซด์ได้ สารประกอบเชิงซ้อนที่ได้จึงเป็นคอปเปอร์(I) จากการศึกษาของ Davies และ Loose (66) พบว่าปฏิกิริยาของคอปเปอร์(II) กับ 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline เกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อน Cu(dmp)^{+2}_2 ซึ่งไม่เสถียร ถ้าทำปฏิกิริยารีดักชันกับไฮดรอกไซด์ในตัวกลางที่เป็นเปอร์คลอเรตแล้ว จะได้สารประกอบเป็นคอปเปอร์(I) ดังปฏิกิริยา 4-7 และ 4-8



เมื่อศึกษาเปรียบเทียบค่าคงที่ของปฏิกิริยาระหว่าง Cu^{+2} และ Cu^{+1} กับ dmp ที่ 25°C เป็นดังนี้ (66)



จะเห็นว่า ค่าคงที่ของการเกิดเป็นสารประกอบเชิงซ้อนของ Cu^{+} มีค่ามากกว่า Cu^{+2} มาก

สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณคอปเปอร์ในสารประกอบเชิงซ้อน ใช้วิธีการไทเทรตโดยอาศัยปฏิกิริยารีดอกซ์แบบไอโอดิเมตรี ซึ่งเป็นวิธีการที่ให้ผลถูกต้อง แม่นยำ โดยการออกซิไดซ์ไฮดรอกไซด์และลิแกนด์ต่าง ๆ ด้วย HNO_3 และให้ความร้อนในการย่อยสลาย ในขณะที่ ซิม-โคฟีนิล และเบนซิลไฮโอโซ-ไฮดรอกไซด์จะใช้กรดผสมระหว่าง HNO_3 , HClO_4 และ H_2SO_4 ในการย่อยสลาย เนื่องจากเป็นลิแกนด์ขนาดใหญ่ย่อยสลายยาก หลังจากนั้นเติมสารละลายแอมโมเนีย (Ammonium hydroxide) ลงไปในสารละลายคิวปริกไฮดรอกไซด์ (Cu^{+2}) ได้ตะกอน Cupric hydroxide (67) ดังสมการ

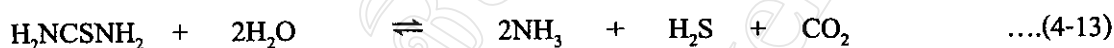


หลังจากนั้นทำให้เป็นกลางด้วยกรดแอสซิดิก สุดท้ายนำสารละลายที่ได้มาเติม KI ที่มากเกินไป จะเกิดตะกอน CuI และ I_2 หาปริมาณ I_2 โดยการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ โดยใช้น้ำแข็งเป็นอินดิเคเตอร์ ข้อควรระวังที่อาจเกิดขึ้นในการไทเทรตคือ ระหว่างการไทเทรตไอโอดีนอาจจะเหิดไปได้ ทำให้ได้ค่าน้อยกว่าความเป็นจริง จึงควรไทเทรตเมื่อสารละลายเย็นและทำในขวดปากแคบ นอกจากนี้สารละลายไอโอดีนที่เป็นกรดจะถูกออกซิไดซ์ ด้วยออกซิเจนในอากาศได้ง่าย จะทำให้เกิด I_2 ขึ้นอย่างช้า ๆ จึงควรไทเทรตโดยเร็ว ดังสมการ 4-12



ปฏิกิริยาการไทเทรตและวิธีการคำนวณปริมาณคอปเปอร์(II) แสดงในภาคผนวก ก

สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเปอร์คลอเรต (ClO_4^-) ในงานนี้ได้ประยุกต์วิธีการใหม่ ดังนี้ จากการศึกษาของ Pass และคณะ (5) อาศัยหลักที่ว่าไฮโดรยิวและอนุพันธ์ไฮโดรยิวจะถูกไฮโดรไลซ์ (hydrolysis) ได้ในสารละลายเบสที่ร้อน ดังสมการ 4-13



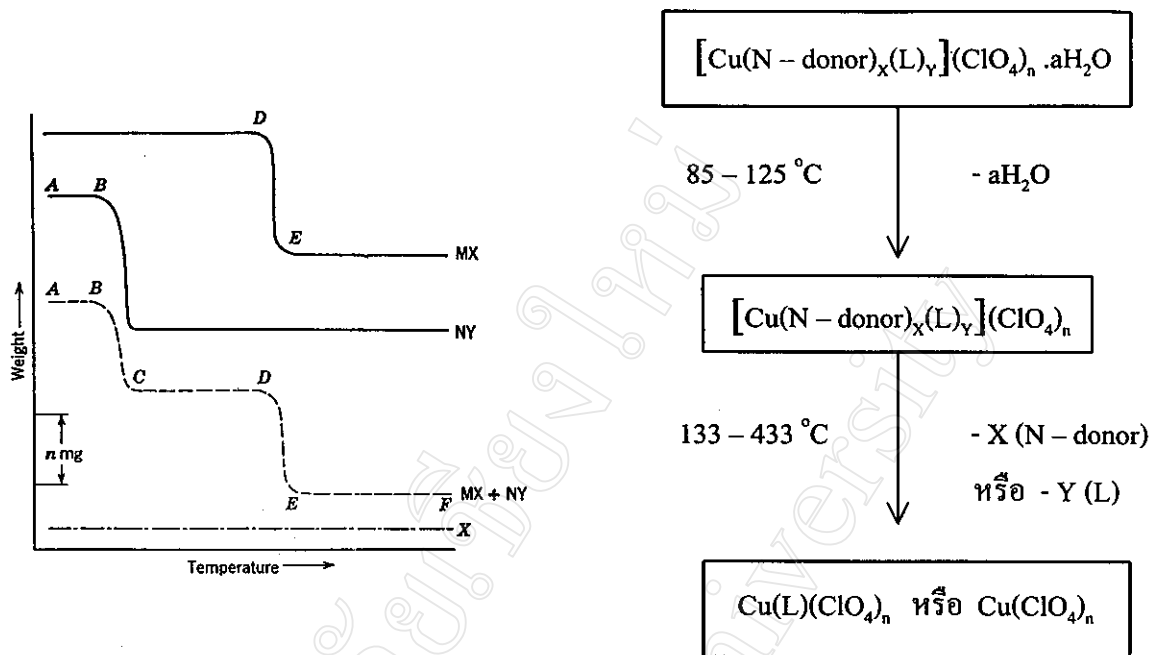
การย่อยสลายสารประกอบเชิงซ้อนด้วยสารละลาย 2M NaOH ที่ร้อน จะได้ตะกอนดำของ Cu_2S เมื่อย่อยสลายสมบูรณ์ จึงต้องกรองตะกอนออก ปรับ pH แล้ววิเคราะห์ ClO_4^- ต่อไป

Greenhalgh และ Riley (52) เสนอว่า tetraphenylarsonium chloride เป็น reagent ที่จำเพาะมาก ให้ความถูกต้อง แม่นยำสูง สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเปอร์คลอเรต แม้วิเคราะห์ในน้ำระดับ ppm โดยการตกตะกอนที่อุณหภูมิ 5°C ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น มีดังนี้



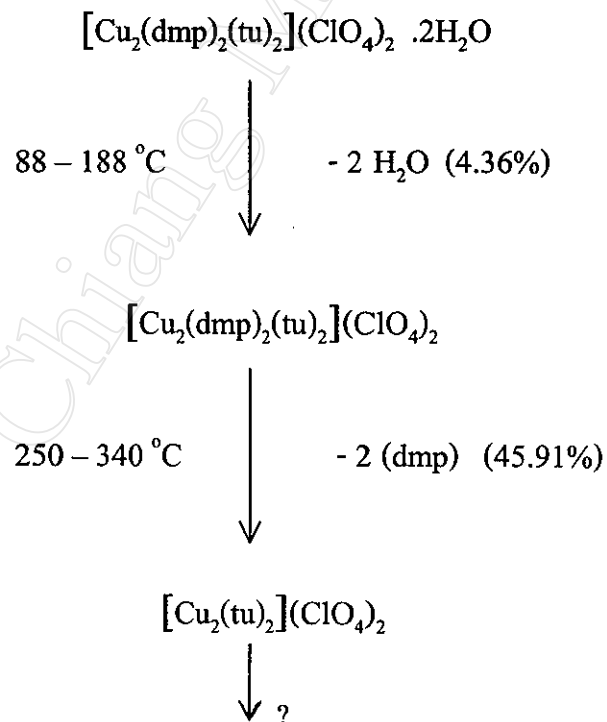
ตะกอนที่ได้ดูความชื้นได้สีและไวต่อแสง วิธีการคำนวณเปอร์คลอเรต แสดงในภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ด้วยวิธี Thermogravimetry เป็นหลักฐานหนึ่งที่จะช่วยสนับสนุนว่าสารประกอบเชิงซ้อนนั้นมีโมเลกุลของตัวกลาง (medium solvent) หรือลิแกนด์ใด ๆ อยู่บ้าง โดยพิจารณาจากความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของน้ำหนักที่สลายตัวไปกับการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ในช่วง $50-600^\circ\text{C}$ ดังรูป 4.4 จาก Thermogram สามารถบอกถึง ความเสถียรทางความร้อน (thermal stability) และตำแหน่งขององค์ประกอบของสารนั้น ๆ ได้ (56)



รูป 4.4 แผนภาพทั่วไปของการแสดงตำแหน่งการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน (56)

ตัวอย่างการสลายตัวของ $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



รูป 4.5 ตำแหน่งการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}_2(\text{dmp})_2(\text{tu})_2](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4.2 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นแอซิติลไรโออยู่เรียกว่า bipy , phen และ dmp

สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ คือ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$ ผลการวิเคราะห์ร้อยละของธาตุที่เป็นองค์ประกอบทั้งสามตัวพบว่าค่าที่ได้จากการทดลองใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการคำนวณตามสูตรที่ได้เสนอไว้ (ดูตาราง 3.3) ลักษณะผลึก สี จุดหลอมเหลว และความสามารถในการละลาย แสดงดังตาราง 3.1 และ 3.2

ผลการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัม (จากรูป 3.7 – 3.10 และตาราง 3.4) พบ absorption band ที่สำคัญ ได้แก่ $\delta(\text{NH}_2)$ ปรากฏในช่วง $1595 - 1610 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏในช่วง $1420 - 1445 \text{ cm}^{-1}$ และ absorption band ของ $\nu(\text{C}-\text{S})$ ปรากฏในช่วง $740 - 780 \text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสอดคล้องกับ absorption band ของแอซิติลไรโออยู่เรียอิสระจากการทดลอง คือ $\delta(\text{NH}_2)$ ปรากฏที่ 1605 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏที่ 1430 cm^{-1} และ ของ $\nu(\text{C}-\text{S})$ ซึ่งปรากฏที่ 820 cm^{-1} จากการรายงานของ สมพร แซ่เตีย (26) พบว่า absorption band ของแอซิติลไรโออยู่เรียมีดังนี้ $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ และ $\nu(\text{C}-\text{S}) + \nu_s(\text{C}-\text{N})$ มีค่าเท่ากับ 1608 , 1448 และ 820 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองนี้ จาก absorption band ดังกล่าวแสดงถึงแอซิติลไรโออยู่เรียใช้อะตอมซัลเฟอร์ในการโคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์(II) นอกจากนี้ยังปรากฏ band ของ ClO_4^- ด้วย คือ ที่ 1110 cm^{-1} ซึ่งมีลักษณะ broad แสดงว่ามีเปอร์คลอเรตอยู่ในลักษณะเป็น counter ion ดังสูตรที่เสนอไว้

ผลการศึกษาอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัม (รูป 3.31 – 3.34 และตาราง 3.5) พบว่า maximum absorption ของ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$ เกิดขึ้นที่ 708 nm กำหนดได้เป็น d-d transition Hathaway (49) ได้กล่าวว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มี maximum absorption ประมาณ 700 nm จะมีรูปร่างเป็น trigonal bipyramid เป็นการ transition ของ ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$

สำหรับ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$ พบ absorption band 2 band คือ ที่ 696 และ 454 nm จากการศึกษาอิเล็กทรอนิกส์สเปกตรัมของ Martin และคณะ (68) สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์เป็น nitrogen หรือ sulphur donor เป็นอะตอมที่ให้อิเล็กตรอนคู่ (donor atom) และมี band ที่ประมาณ 600 – 700 nm ($\sim 17000 \text{ cm}^{-1}$) และมีความเข้มต่ำ อีก band หนึ่งที่ประมาณ 450 nm ($\sim 24000 \text{ cm}^{-1}$) ซึ่ง band นี้จะเกี่ยวข้องกับการเปลี่ยนแปลงชนิดของลิแกนด์ในแนวตั้ง (axial ligand) จะมีรูป

ร่างเป็น trigonal bipyramid ที่ประมาณ 700 nm อธิบายได้ว่าเป็นการ transition ของอิเล็กตรอนของ π antibonding ($\text{Cu}-\text{Cu } \pi^*$) ไปยัง σ -antibonding ($\text{Cu}-\text{Cu } \sigma^*$) ส่วน band ที่ 450 nm กำหนดเป็นการ transition ของอิเล็กตรอนจาก π -antibonding ($\text{Cu}-\text{Cu } \pi^*$) ไปยัง σ -antibonding ของพันธะ $\text{Cu}-\text{S}$ ($\text{Cu}-\text{S } \sigma^*$) ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนตัวนี้น่าจะมีโครงสร้างเป็น trigonal bipyramid

สำหรับ absorption band ของ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)$ พบเพียง band เดียว คือที่ 458 nm กำหนดให้เป็น $\text{S} \rightarrow \text{Cu}$ หรือ charge transfer transition จากการทดลองของ Ainscough และคณะ (63) เสนอว่าสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีสูตร $[\text{CuL}(\text{phen})]\text{X}$ เมื่อ L เป็น nitrogen หรือ sulphur donor ligands และ X เป็น ClO_4^- หรือ PF_6^- และมี absorption maxima ประมาณ 350–500 nm จะมี stereochemistry geometry รอบ ๆ คอปเปอร์ เป็น trigonal bipyramid หรือ square pyramid และเมื่อเทียบกับสูตรโมเลกุลของ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)$ แล้วสารประกอบดังกล่าวน่าจะมีรูปร่างเป็น trigonal bipyramid

ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (μ_{eff}) ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$ มีค่าเท่ากับ 1.60 และ 1.93 B.M. ตามลำดับ แสดงว่าเป็นคอปเปอร์(II) ซึ่งสนับสนุนว่าคอปเปอร์ในสารประกอบนี้มี oxidation state เป็น +2 สำหรับ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)$ มีค่าเท่ากับ -1.62 B.M. แสดงว่าเป็น diamagnetic หรือเป็นคอปเปอร์(I) ตามสูตรที่เสนอไว้

ค่าการนำไฟฟ้า (Λ_m) ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสามตัวนี้ (ตาราง 3.7) มีค่าเท่ากับ 22, 27 และ $11 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเทียบกับค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย KCl พบว่าสารประกอบเชิงซ้อนนี้เป็น 1:2, 1:2 และ 1:1 electrolyte ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับสูตรที่เสนอไว้

ผลการศึกษา Thermogram ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$ (รูป 3.48) เห็นได้ว่าช่วงการสูญเสียน้ำหนักมี 2 ช่วง คือ ที่อุณหภูมิ 215–307 °C น้ำหนักที่หายไปน่าจะเป็น แอซีทิลไฮโอxyรีน ซึ่งสูญเสียไป 21.2 % (เมื่อเทียบกับการคำนวณตามสูตรเท่ากับ 17%) ในช่วงที่สองเป็นช่วงของการ decompose ของลิแกนด์อื่นในสารประกอบเชิงซ้อน

กรณีของ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$ (รูป 3.49) มีช่วงของการสูญเสียน้ำหนัก คือ ที่อุณหภูมิ $351 - 397^\circ\text{C}$ ซึ่งเป็นช่วงของการ decompose ของสารประกอบเชิงซ้อน และในกรณีของ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{actu})](\text{ClO}_4)_2$ มีช่วงการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิ $330 - 433^\circ\text{C}$ น่าจะเป็นช่วงของการสลายตัวของแอซิติลไฮโอxyรีส สลายไป 19.25% (เมื่อเทียบกับการคำนวณตามสูตร เท่ากับ 16.94%)

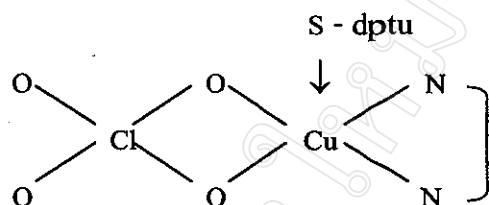
4.3 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นซิม-ไดฟีนิลไฮโอxyรีสกับ bipy และ dmp

สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ คือ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$ มีลักษณะเป็นผลึกรูปเข็มสีน้ำเงิน และ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$ ลักษณะเป็นตะกอนละเอียดสีแดง ความสามารถในการละลาย และร้อยละของธาตุที่เป็นองค์ประกอบแสดงดังตาราง 3.2 และ 3.3 ตามลำดับ

ผลการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$ (รูป 3.12 และตาราง 3.4) พบ absorption band ที่สำคัญ ได้แก่ $\delta(\text{NH}_2)$ ปรากฏที่ 1600 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏที่ 1490 cm^{-1} และ absorption band ของ $\nu(\text{C}-\text{S}) + \nu(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏที่ 630 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับ absorption band ของซิม-ไดฟีนิลไฮโอxyรีสอิสระจากการทดลอง คือ $\delta(\text{NH}_2)$ ปรากฏที่ 1600 cm^{-1} , $\nu_s(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏ 1500 cm^{-1} และ ของ $\nu(\text{C}-\text{S}) + \nu_s(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏที่ 695 cm^{-1} นอกจากนี้ Ritchie และคณะ (59) ได้เสนอว่า absorption band ที่สำคัญของซิม-ไดฟีนิลไฮโอxyรีสอิสระ คือ $\delta(\text{NH}_2)$, $\nu(\text{C}-\text{N})$ และ $\nu(\text{C}-\text{S}) + \nu_s(\text{C}-\text{N})$ มีค่าเท่ากับ 1601, 1497 และ 695 cm^{-1} ตามลำดับ ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองนี้ จาก absorption band ดังกล่าวจะเห็นว่า band ของ $\nu(\text{C}-\text{S})$ จะ shift ไปที่ความถี่ต่ำลง แสดงถึงซิม-ไดฟีนิลไฮโอxyรีสใช้อะตอมซัลเฟอร์ในการโคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์(II) นอกจากนี้ยังปรากฏ band ของ ClO_4^- ด้วยคือ ที่ 1110 cm^{-1} ซึ่งมีลักษณะ broad แสดงว่ามีเปอร์คลอเรต อยู่ในลักษณะเป็น counter ion ดังสูตรที่เสนอไว้

สำหรับอินฟราเรดสเปกตรัมของ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$ (รูป 3.13 และตาราง 3.4) พบ absorption band ที่สำคัญ ได้แก่ $\delta(\text{NH}_2)$ ปรากฏที่ 1600 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏที่ 1496 cm^{-1} และ absorption band ของ $\nu(\text{C}-\text{S}) + \nu_s(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏที่ 691 cm^{-1} ซึ่งสอดคล้องกับ absorption band ของซิม-ไดฟีนิลไฮโอxyรีสอิสระจากการทดลอง จาก absorption band ดังกล่าวแสดงถึงซิม-ไดฟีนิลไฮโอxyรีสใช้อะตอมซัลเฟอร์ในการโคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์(II) แต่ลักษณะ band ของ ClO_4^- จะปรากฏดังนี้ $\nu_3(\text{asymmetric stretching})$ ปรากฏที่ 1090 cm^{-1} มีลักษณะ sharp และ ν_4

(asymmetric bending) ปรากฏที่ 960 cm^{-1} มีลักษณะ weak ลักษณะดังกล่าวมีเปอร์เซ็นต์น่าจะอยู่ในลักษณะที่เป็น unidentate หรือ bidentate คาดว่าน่าจะมีโครงสร้าง ดังรูป 4.6



รูป 4.6 โครงสร้างของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)$

ผลการศึกษาอิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$ พบ maximum absorption ปรากฏที่ 320 และ 698 nm ซึ่งที่ตำแหน่ง 698 nm น่าจะเป็นการ transition ของ ${}^2E_g \rightarrow {}^2T_{2g}$ และมีลักษณะ band ค่อนข้างกว้างและไม่สมมาตร เนื่องจากเกิดการบิดเบือน (distort) ไปจากสมมาตรเดิม ดังนั้น สารประกอบเชิงซ้อนนี้น่าจะมีรูปร่างเป็น distorted trigonal bipyramid

สำหรับอิเล็กทรอนิกส์เปกตราของ $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)$ พบ maximum absorption ปรากฏที่ 458 nm มี band ค่อนข้างเข้ม Bingham และคณะ (62) ได้เสนอว่า สารประกอบเชิงซ้อนประเภท N-donor และ S-donor ligands กับคอปเปอร์ ที่มี maximum absorption ปรากฏใกล้ๆ 400 nm กำหนดได้ว่าเป็น $S \rightarrow \text{Cu}$ (ligand-metal charge transfer transition) และคาดว่าน่าจะมีรูปร่างเป็น trigonal bipyramid ซึ่งคล้ายกับรูป 4.3 ที่ได้เสนอไว้

ค่าโมเมนต์แม่เหล็ก (μ_{eff}) ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$ มีค่าเท่ากับ 2.04 B. M. แสดงว่าเป็นคอปเปอร์(II) ซึ่งสนับสนุนว่าคอปเปอร์ในสารประกอบนี้มี oxidation state เป็น +2 สำหรับ $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)$ มีค่าเท่ากับ -2.20 B. M. แสดงว่าเป็น diamagnetic หรือเป็นคอปเปอร์(I) ตามสูตรที่เสนอไว้

ค่าการนำไฟฟ้า (Λ_m) ของสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองมีค่าเท่ากับ 23 และ 13 $\mu\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ เมื่อเทียบกับค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย KCl ($\Lambda_m = 11.5 \mu\text{s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) จะเห็นว่า $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$ มีค่า Λ_m เป็นสองเท่าของ Λ_m KCl จึงเป็นสารประกอบอิเล็กโทรไลต์ชนิด 1 : 2 ซึ่งสอดคล้องกับสูตรที่ได้เสนอไว้ สำหรับ $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)$ มีค่า Λ_m ใกล้เคียงกับ Λ_m ของ KCl จึงจัดเป็น 1 : 1 อิเล็กโทรไลต์

ผลการศึกษา Thermogram ของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{bipy})_2(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$ (รูป 3.51) แสดงน้ำหนักที่หายไปมี 2 ช่วงอุณหภูมิ คือ $175.8 - 313.3^\circ\text{C}$ หายไป 21.41% เมื่อคำนวณน่าจะเป็นการหายไปของลิแกนด์ s-dptu คือ 23.95% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน และอีกช่วงหนึ่งที่อุณหภูมิ $339 - 362.3^\circ\text{C}$ น่าจะเป็นช่วงของการสลายตัวของสารประกอบเชิงซ้อน

สำหรับ Thermogram ของ $[\text{Cu}(\text{dmp})(\text{s-dptu})](\text{ClO}_4)_2$ (รูป 3.52) มีช่วงน้ำหนักที่หายไปมี 2 ช่วงอุณหภูมิเช่นกัน คือ $133.1 - 254.2^\circ\text{C}$ หายไป 37.32% เมื่อคำนวณน่าจะเป็นการหายไปของลิแกนด์ s-dptu คือ 38.08% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน และอีกช่วงหนึ่งที่อุณหภูมิ $308.0 - 417.8^\circ\text{C}$ ซึ่งน้ำหนักหายไป 13.57% จากการคำนวณยังไม่สามารถคาดเดาได้ว่าเป็นการหายไปของโมเลกุลใด

จากผลการทดลองทั้งหมด สรุปได้ว่า สามารถสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีลิแกนด์เป็นซิม-ไดฟีนิลโรโอยูเรีย กับลิแกนด์ bipy และ dmp ได้ และพบว่าสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองใช้อะตอมซัลเฟอร์ในการโคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์ และมีโครงสร้างโมเลกุลเป็น trigonal bipyramid ตามที่มีในรายงาน

4.4 สารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ที่มีลิแกนด์เป็นเบนซิลไอโซ-โรโอยูเรียกับ phen , 5-NO₂-phen , HQ และ dmp

สารประกอบเชิงซ้อนที่สังเคราะห์ได้ คือ $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(5\text{-NO}_2\text{-phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{btu})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ผลการวิเคราะห์ร้อยละของ Cu , C , H , N , S และ ClO_4^- ที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน (ตาราง 3.3) พบว่าค่าจากการทดลองและจากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกันตามสูตรที่เสนอไว้ สมบัติทางกายภาพและความสามารถในการละลาย แสดงดังตาราง 3.1 และ 3.2

ผลการศึกษาอินฟราเรดสเปกตรัม (รูป 3.14 – 3.18 และตาราง 3.4) พบ absorption band ที่สำคัญ ได้แก่ $\delta(\text{NH}_2)$ ปรากฏในช่วง $1590 - 1630\text{ cm}^{-1}$, $\nu_s(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏในช่วง $1410 - 1460\text{ cm}^{-1}$ และ absorption band ของ $\nu(\text{C}-\text{S}) + \nu_s(\text{C}-\text{N})$ ปรากฏในช่วง $730 - 760\text{ cm}^{-1}$ ซึ่งสอดคล้องกับ band ของลิแกนด์เบนซิลไอโซ-โรโอยูเรียอิสระที่ได้จากการทดลอง คือ $\delta(\text{NH}_2)$ $\nu(\text{C}-\text{N})$ และ $\nu(\text{C}-\text{S}) + \nu_s(\text{C}-\text{N})$ ซึ่งปรากฏที่ 1646 , 1420 และ 760 cm^{-1} ตามลำดับ

ซึ่งสอดคล้องกับการทดลองนี้ เห็นได้ว่า band ของ $\nu(\text{C} - \text{S})$ จะ shift ไปที่ความถี่ต่ำลง แสดงว่ามีการโคออร์ดิเนตผ่านอะตอมซัลเฟอร์ของเบนซิลไอโซ-ไซโอยูเรีย และมีอีก band หนึ่งที่เห็นได้ชัด คือ band ของ $\nu_3(\text{ClO}_4^-)$ ของสารประกอบเชิงซ้อนทุกตัว ยกเว้น $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{btu})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ จะมี absorption band ปรากฏที่ประมาณ 1100 cm^{-1} มีลักษณะ broad แสดงว่ามีเปอร์คลอเรตอยู่ในโมเลกุลแต่ละอยู่เป็นลักษณะของ counter ion (43) ดังเช่นสูตรที่เสนอไว้

ข้อมูลทางอิเล็กทรอนิกส์เปกตราของสารประกอบเชิงซ้อน $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(\text{5-NO}_2\text{-phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$ ปรากฏที่ 686 และ 656 nm ตามลำดับ มีลักษณะกว้างและไม่สมมาตร เนื่องจากการ distortion ภายในโมเลกุล นอกจากนั้นยังมี charge transfer absorption band ปรากฏที่ 316 และ 364 nm ตามลำดับด้วย สารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองน่าจะมีรูปร่างเป็น trigonal bipyramid สำหรับ absorption band ของ $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{btu})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ปรากฏที่ 406 และ 458 nm ตามลำดับ มี band ค่อนข้างเข้ม Bingham และคณะ (62) ได้เสนอว่า สารประกอบเชิงซ้อนประเภท N - donor และ S - donor ligands กับคอปเปอร์ ที่มี maximum absorption ปรากฏใกล้ ๆ 400 nm กำหนดได้ว่าเป็น $\text{S} \rightarrow \text{Cu}$ (ligand - metal charge transfer transition) และคาดว่ามันน่าจะมีรูปร่างเป็น trigonal bipyramid

สมบัติความเป็นแม่เหล็กของสารประกอบเชิงซ้อน (ตาราง 3.7) พบว่า ทุกตัวมีสมบัติเป็น paramagnetic มีค่า μ_{eff} อยู่ในช่วง 2.08 - 2.37 B.M. แสดงว่าเป็นคอปเปอร์(II)

การนำไฟฟ้าของสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าทุกตัวมีสภาพเป็น 1 : 2 อิเล็กโตรไลต์ ยกเว้น และ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{btu})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ไม่นำไฟฟ้า

ผลการศึกษา Thermogram (รูป 3.53 - 3.56 และตาราง 3.6) พบว่า $[\text{Cu}(\text{phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$ และ $[\text{Cu}(\text{5-NO}_2\text{-phen})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$ ไม่ได้แสดงช่วงของการสูญเสียน้ำหนักของสารใด ๆ ซึ่งเป็นลักษณะของการ decompose ของสารประกอบเชิงซ้อนที่อุณหภูมิสูง สำหรับ $[\text{Cu}(\text{HQ})_2(\text{btu})](\text{ClO}_4)_2$ มีการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิ 303 - 403 °C ประมาณ 16.14% (เมื่อเทียบกับการคำนวณตามสูตรเท่ากับ 16.55%) น่าจะเป็นการสูญเสียน้ำหนักของเบนซิลไอโซ-ไซโอยูเรีย

ในกรณีของ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{btu})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ มีช่วงของการสูญเสียน้ำหนัก 2 ช่วงคือ ที่อุณหภูมิ 85 - 125 °C ประมาณ 9.83% (เทียบกับการคำนวณเท่ากับ 9.77%) เป็นการสูญเสียน้ำหนักโมเลกุลของน้ำ คิดเป็น 4 โมล ช่วงที่สองเกิดที่อุณหภูมิ 305 - 453 °C ประมาณ 53.79% เป็นการสลายของ dmp

4.5 สรุปผลการทดลอง

ได้สังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนที่มีสูตร $[Cu(N-donor)_x(L)_y](ClO_4)_n$ โดยที่ N-donor คือ nitrogen donor ligand เช่น 2,2'-bipyridine , 1,10-phenanthroline , 5-NO₂-1,10-phenanthroline , 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline และ 8-Hydroxyquinoline และ L คือ ไธโอยูเรียและอนุพันธ์ไธโอยูเรีย เช่น แอซีทิลไธโอยูเรีย , ซิม-ไดฟีนิลไธโอยูเรีย และ เบนซิลไอโซ-ไธโอยูเรีย

ในการสังเคราะห์เริ่มจากการเตรียมสารประกอบเชิงซ้อน $Cu(N-donor)_x^{+2}$ หลังจากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับไธโอยูเรียหรืออนุพันธ์ไธโอยูเรีย ในอัตราส่วนจำนวนโมลที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิประมาณ 60-70 °C ในตัวกลางที่เป็นน้ำผสมเอทานอล ได้สารประกอบเชิงซ้อนที่เสถียรหลายตัว ดังนี้ $[Cu(bipy)_2(tu)](ClO_4)_2$, $[Cu(phen)_2(tu)](ClO_4)_2$, $[Cu(5-NO_2-phen)_2(tu)](ClO_4)_2$, $[Cu(HQ)_2(tu)]$, $[Cu_2(dmp)_2(tu)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $[Cu(bipy)_2(actu)](ClO_4)_2$, $[Cu(phen)_2(actu)](ClO_4)_2$, $[Cu(dmp)_2(actu)](ClO_4)_2$, $[Cu(bipy)_2(s-dptu)](ClO_4)_2$, $[Cu(dmp)(s-dptu)](ClO_4)_2$, $[Cu(phen)_2(btu)](ClO_4)_2$, $[Cu(5-NO_2-phen)_2(btu)](ClO_4)_2$, $[Cu(HQ)_2(btu)](ClO_4)_2$ และ $[Cu(dmp)_2(btu)] \cdot 4H_2O$

ผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบในสารประกอบเชิงซ้อน พบว่าร้อยละจากการทดลองและจากการคำนวณมีค่าใกล้เคียงกับสูตรโมเลกุลที่ได้เสนอไว้ จากข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัม สรุปได้ว่าสารประกอบเชิงซ้อนทุกตัว ใช้อะตอมซัลเฟอร์จากไธโอยูเรียและอนุพันธ์ไธโอยูเรียในการโคออร์ดิเนตกับคอปเปอร์ และข้อมูลจากอิเล็กตรอนิกสเปกตรัมบอกได้ว่า สารประกอบเชิงซ้อนทุกตัวมีโครงสร้างโมเลกุลเป็น trigonal bipyramid ผลจากการวัด magnetic moment ของสารประกอบเชิงซ้อนส่วนมากมีสมบัติเป็น paramagnetic ซึ่งยืนยันได้ว่าเป็นคอปเปอร์ ที่มี oxidation state +2 ยกเว้น $[Cu_2(dmp)_2(tu)_2](ClO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $[Cu(dmp)_2(actu)](ClO_4)_2$ และ $[Cu(dmp)(s-dptu)](ClO_4)_2$ ที่มีสมบัติเป็น diamagnetic สำหรับข้อมูลจาก Thermogram และค่า conductivity ก็สามารถช่วยยืนยันความถูกต้องของการเสนอสูตรโมเลกุลของสารประกอบเชิงซ้อน ได้อีกทางหนึ่ง

จากการศึกษาระบบของการ stabilize oxidation state ของคอปเปอร์(II) โดยการเติมลิแกนด์ประเภท chelating nitrogen donor ลงไป เพื่อลดหรือยับยั้งการถ่ายเท (transfer) อิเล็กตรอนจากไธโอยูเรียหรืออนุพันธ์ไธโอยูเรียไปยังคอปเปอร์(II)ไอออนนั้น พบว่า ลิแกนด์ทุกตัวที่นำมาใช้

สามารถ stabilize อิเล็กตรอนได้ และยังมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (geometry) รอบ ๆ อะตอมคอปเปอร์ ให้มีความเสถียร (stable) มากยิ่งขึ้น ยกเว้นลิแกนด์ของ 2,9 - dimethyl-1,10-phenanthroline (dmp) ที่ไม่สามารถ stabilize อิเล็กตรอนได้ ทั้งนี้เนื่องมาจาก หมู่ methyl ในโมเลกุลของ dmp เป็นหมู่ที่ให้อิเล็กตรอน (electron donor) แก่วงเบนซิน ดังนั้น ในวงเบนซินจึงมีความหนาแน่นอิเล็กตรอนสูงขึ้น ทำให้ความสามารถในการ stabilize อิเล็กตรอนของ dmp จึงลดน้อยลง แต่ในกรณีของ $[\text{Cu}(\text{dmp})_2(\text{btu})] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ นั้น ปรากฏว่าเป็นคอปเปอร์(II) อาจเป็นไปได้ว่าโมเลกุลของลิแกนด์ benzyl isothiurea เอง ซึ่งเป็นสารที่มีโมเลกุลใหญ่ มี benzene ring อยู่ในโมเลกุล จึงสามารถช่วย stabilize electron ได้ในตัวเอง

ในงานวิจัยนี้เป็นแนวทางในการสังเคราะห์สารประกอบเชิงซ้อนประเภท mixed ligand complexes ของสารประกอบเชิงซ้อนคอปเปอร์(II) ได้เป็นอย่างดี ปัจจุบันมีการพัฒนาโดยการเปลี่ยนลิแกนด์มาเป็นประเภท chelating sulphur donor เช่น 2 - formylpyridinethiosemicarbazone ซึ่งสามารถนำมาทำปฏิกิริยากับคอปเปอร์(II) แล้วสังเคราะห์เป็น antitumour complexes ต่อไปได้